

УДК 519.63

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ С
МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ¹⁾****В.О. ПОДРЫГА, С.В. ПОЛЯКОВ***Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН**E-mail pvictoria@list.ru; serge@imamod.ru***MOLECULAR SIMULATION OF INTERACTION OF GAS MIXTURE WITH METAL SURFACE****V.O. PODRYGA, S.V. POLYAKOV***Keldysh Institute of Applied Mathematic RAS***Аннотация**

Настоящая работа посвящена молекулярному моделированию взаимодействия газовой смеси с металлической поверхностью в целях определения параметров граничных условий, необходимых в рамках макроскопического моделирования газодинамических течений в каналах технических систем. Актуальность проблемы связана с отсутствием достоверных данных об условиях и параметрах взаимодействия флюидов со стенками. В данной работе предлагается создать базу параметров граничных условий, которые можно было бы использовать при макроскопическом моделировании. Предлагаемый подход основан на методах молекулярной динамики и позволяет с высокой точностью рассчитать параметры взаимодействия реального газа с реальной металлической поверхностью. В работе предложена математическая модель взаимодействия газовой смеси с металлической поверхностью, разработан численный алгоритм и компьютерная программа. Выполненные численные эксперименты подтвердили эффективность разработанного подхода.

Ключевые слова: Математическое моделирование, молекулярная динамика, взаимодействие газа с металлом.

Summary

The work is devoted to molecular modeling of interaction of gas mix with a metal surface. The main goal of the work is determination of parameters of the boundary conditions that needed for macroscopic simulation of gasdynamic flows in channels of technical systems. Relevance of a problem is connected with absence of authentic data on conditions and parameters of interaction of fluids with walls. In this work it is offered to create base of parameters of boundary conditions which could be used at the macroscopic modeling. Offered approach is based on methods of molecular dynamics and allows with high precision to calculate parameters of interaction of real gas from the real metal surface. In work the mathematical model of interaction of gas mix with a metal surface was proposed, and the numerical algorithm and computer program were developed. The fulfilled numerical experiments confirmed efficiency of the developed approach.

Key words: Mathematical modeling, molecular dynamics, interaction of gas with metal.

Введение

Настоящая работа посвящена молекулярному моделированию взаимодействия газового потока с металлической стенкой в целях определения параметров граничных условий, используемых в макроскопических моделях газовой динамики. Актуальность проблемы состоит в том, что при моделировании низкоразмерных технических систем, включающих микроканалы, по которым течет жидкость или газ, обычно

¹⁾Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 13-01-12073-офи-м, 14-01-00663-а)

неизвестны условия и параметры взаимодействия флюидов со стенками каналов. Стандартные граничные условия прилипания или скольжения к сожалению могут сильно искажать истинную картину течения. Поэтому наиболее адекватным является расчёт свойств взаимодействия из первых принципов, например, с помощью методов молекулярной динамики (МД) [1–4].

В данной работе предлагается численная процедура расчёта базы данных, содержащей параметры граничных условий, применительно к газовым смесям водорода и азота, а также хром-никель-железистых сплавов, использующихся в качестве материалов стенки. Внимание именно к этим веществам связано с тем, что они наиболее часто используются в технических микросистемах. В рассматриваемом случае речь идет о системах сверхзвукового холодного газодинамического напыления (СХГН) наночастиц на подложки. Подающая частицы техническая система включает в себя резервуары, сопла и микроканалы, изготовленные из вышеупомянутых сплавов, а газовый поток обычно является смесью водорода и азота. В работе предложена модель, алгоритм и компьютерная параллельная реализация расчёта параметров граничных условий в зависимости от микро- и макропараметров газового потока и материала стенки. Верификация разработанного численного подхода выполнена для чистого никеля и смеси водорода и азота. Проведенные численные эксперименты подтвердили высокую эффективность разработанной методики. Последующее развитие работы будет связано с разработкой программного комплекса для моделирования процессов СХГН наночастиц на поверхности материалов, использующихся в электронике и медицине.

1. Математическая модель

Рассмотрим процесс взаимодействия молекул газа с металлической поверхностью в некотором выделенном микрообъёме. В качестве газа рассмотрим азот (N_2), в качестве металла — никель (Ni). Геометрия модельной задачи представлена на Рис. 1. Слева показана трёхмерная геометрия, содержащая сверху газ (азот), снизу — металл (никель). Справа показана плоская проекция области с указанием направления течения газа и четырех вертикальных слоев: A — верхний слой газа с фиксированными параметрами, B — нижний слой газа, C — верхний слой металла, D — нижний слой металла с фиксированной температурой.

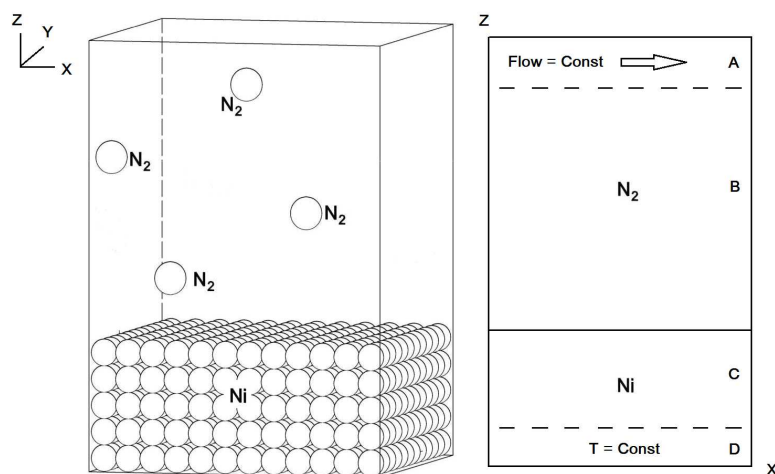


Рис. 1: Геометрия модельной задачи.

Физико-математическая модель процесса на молекулярном уровне детализации представляется совокупностью взаимодействий частиц газа и металла, находящихся в выделенном объёме. Поведение си-

стемы частиц описывается классическими уравнениями Ньютоновской динамики [1-4]:

$$m_{l,i} \frac{d\vec{v}_{l,i}}{dt} = \vec{F}_{l,i}, \quad \vec{v}_{l,i} = \frac{d\vec{r}_{l,i}}{dt}, \quad l = a, b, i = 1, \dots, N_l, \quad (1)$$

где i — номер частицы, $l = a, b$ — тип частиц (a — молекулы азота, b — атомы никеля), N_l — полное число частиц типа l , $m_{l,i}$ — масса частицы, $\vec{r}_{l,i}$ — радиус-вектор частицы, $\vec{v}_{l,i}$ — вектор скорости частицы, $\vec{F}_{l,i}$ — суммарная сила, действующая на данную частицу.

В случае замкнутой системы действующие на частицы силы определяются только взаимодействиями частиц между собой и выражаются через градиент потенциальной энергии; в присутствии внешнего воздействия (которое присутствует в данном случае) на систему в целом, к ним добавляются внешние силы:

$$\vec{F}_{l,i} = - \frac{\partial U(\vec{r}_{l,1}, \dots, \vec{r}_{l,N})}{\partial \vec{r}_{l,i}} + \vec{F}_{l,i}^{ext}, \quad l = a, b, \quad i = 1, \dots, N_l. \quad (2)$$

Здесь U — потенциальная энергия системы, $\vec{F}_{l,i}^{ext}$ — сила взаимодействия с внешней средой.

Потенциальная энергия системы представляется в виде суммы парциальных энергий парного взаимодействия частиц и зависит только от расстояний между частицами:

$$U = U_{aa} + U_{bb} + U_{ab}, \quad U_{aa} = \sum_{i=1}^{N_a} \varphi(\vec{r}_{a,i}), \quad U_{bb} = \sum_{i=1}^{N_b} \gamma(\vec{r}_{b,i}), \quad U_{ab} = \sum_{i=1}^{N_{ab}} \psi(\vec{r}_{l,i}), \quad (3)$$

где U_{aa} , U_{bb} , U_{ab} — потенциальные функции взаимодействия для систем частиц газа с газом, металла с металлом и газа с металлом соответственно; N_{ab} — число частиц газа и металла, взаимодействующих друг с другом. Вычисление потенциальной энергии производится по формулам выбранных потенциалов межмолекулярного взаимодействия. В качестве потенциала φ для молекул азота выбран потенциал Леннарда-Джонса [5] в форме "n-m" из [6]; в качестве потенциала для атомов никеля γ выбран потенциал погруженного атома из [7,8]; в качестве потенциала ψ выбран потенциал Леннарда-Джонса в форме "6-12" [5].

Определенную трудность вызывает незамкнутость рассматриваемой системы частиц. Она заключается в том, что количество молекул газа в выделенном объеме, вообще говоря, меняется со временем. К тому же, металлическая часть системы имеет контакт с подложкой, в которой поддерживается постоянная температура. Для преодоления этих трудностей было предложено следующее.

В верхней вертикальной подобласти с газом (подобласти А) задаются постоянные газодинамические параметры газового потока (скорость, давление и температура), что полностью определяет плотность и число молекул газа. Данное число молекул поддерживается в последующие моменты времени.

В нижней вертикальной подобласти с газом (подобласть В) в начальный момент задаются аналогичные условия, но со временем они будут изменяться в соответствии с внутренними процессами и переносом молекул на границах подобласти.

В нижней подобласти с металлом (подобласти D) задается и поддерживается постоянная температура. Количество атомов никеля поддерживается постоянным за счёт использования периодических граничных условий.

В верхней подобласти с металлом (подобласть С) параметры системы вычисляются естественным образом. При этом на большинстве границ также используются периодические граничные условия.

Оба условия задания фиксированного потока газа и температуры металла могут быть учтены в модели с помощью механизма термостатирования. В качестве термостата был выбран термостат Ланжевена [9].

2. Численный алгоритм.

В начальный момент времени задаются координаты и скорости всех частиц (и газа, и металла). Пространственное распределение молекул азота берется равномерным. Пространственное распределение атомов никеля берется в соответствии со структурой его гранецентрированной решетки. Максвелловские

распределения модулей скоростей соответствуют заданной начальной температуре. После этого решаются уравнения движения (1), для чего на каждом шаге вычисляются силы, новые координаты и скорости частиц с учетом граничных условий и внешнего воздействия на систему. Решение системы уравнений (1) проводится с помощью известной разностной схемы Верле в скоростной форме [10]:

$$\vec{r}_{l,i}^{n+1} = \vec{r}_{l,i}^n + \vec{v}_{l,i}^n \Delta t + \frac{\vec{F}_{l,i}^n (\Delta t)^2}{2 m_{l,i}}, \quad \vec{v}_{l,i}^{n+1} = \vec{v}_{l,i}^n + \frac{\vec{F}_{l,i}^{n+1} + \vec{F}_{l,i}^n}{2 m_{l,i}} \Delta t, \quad n = 0, 1, \dots, \quad (4)$$

здесь Δt — шаг интегрирования (по времени), n — номер шага, $\vec{F}_{l,i}^n$ — значение силы на данном шаге. Расчёты ведутся до тех пор, пока в системе не наступит термодинамическое равновесие.

На основе получаемых в расчётах траекторий частиц стандартными методами вычисляются средние по ансамблю частиц макропараметры газа и металла. Детали вычислений этих макропараметров можно уточнить в [11, 12]. В частности, вычисляются параметры течения газа вблизи металлической поверхности (подобласть С), по которым вычисляются коэффициенты аккомодации и теплопередачи между газом и металлом. При этом проникновение молекул азота в структуру никелевой решётки не учитывается ввиду сравнимых размеров молекул азота и атомов никеля и рассмотрения процессов в диапазоне температур от 80 до 600 К, в котором подобные процессы маловероятны.

3. Параллельная реализация и некоторые результаты моделирования.

Для реализации разработанного численного подхода использовалась концепция параллельного программирования, разработанная в [13]. Ее основу составляют принципы геометрического и функционального параллелизма. В нашем случае расчетная область разбивается на локальные домены одинаковой мощности. Мощность домена измеряется в количестве элементарных боксов, в каждом из которых молекулы обязательно взаимодействуют друг с другом. При этом домены, содержащие газ, по геометрическим размерам существенно превосходят домены, содержащие металл. Разбиение на домены производится в рамках топологии трехмерная решетка, поскольку расчетная область является трехмерным параллелепипедом. Каждый расчетный домен попадает на свой вычислитель, в качестве которого используется узел кластера или суперкомпьютера. Распределение доменов по вычислителям реализовано с помощью библиотеки MPI.

Внутри узла (расчетного домена) оказывается некоторое количество элементарных боксов, сгруппированных в трехмерную подрешетку. Такая структура используется для дальнейшего распределения вычислений по трэдам центральных процессоров (ЦПУ), поскольку вычисления внутри боксов имеют более высокую интенсивность, чем между боксами. В итоге, межмолекулярные взаимодействия в боксах реализуются в параллельном режиме за счет использования технологии OpenMP.

Основной алгоритм расчета содержит три этапа. Первый этап — чтение исходных данных MPI-приложением и инициализация структур данных на каждом вычислителе. Второй этап — основные вычисления в цикле по времени. Третий этап — выполнение результирующих вычислений и деинициализация.

В рамках первого этапа производится определение числа молекул в расчетной области, генерация их размещения и распределения по скоростям, расчет стартовых сил.

В рамках основного цикла по времени выполняется следующая последовательность действий. Сначала вычисляются новые значения координат. Далее производится их коррекция с помощью периодических граничных условий. После этого производится обмен частицами между конкретными боксами, который осуществляется как внутри расчетных доменов, так и между расчетными доменами с помощью функций MPI. Далее производится расчет сил, на основании которых производится коррекция скоростей частиц и вычисляются все необходимые макрохарактеристики. При достижении контрольных моментов времени необходимые данные сохраняются в файлах.

Указанный алгоритм был реализован в виде параллельной программы на языке ANSI C в технологии MPI+OpenMP. Тестирование программы проводилось на суперкомпьютерах K100 ИПМ им.М.В.Келдыша РАН и МВС-10П МСЦ РАН. Проведенные с помощью программы расчёты имели

целью проанализировать как эффективность разработанного программного обеспечения, так и исследовать свойства предложенного физико-математического подхода.

Анализ эффективности разработанной программы в целом показал её работоспособность и большие перспективы развития. В качестве примера приведем данные по ускорению и эффективности (Табл. 1), полученные на суперкомпьютере K100 для молекулярной системы с размерами 192x192x3096 (измерения производятся в ребрах решётки никеля), содержащей два тонких слоя металла (192x192x24) и 16 слоев газа (192x192x3072 или 1 длина свободного пробега по осям x и по y , 16 длин свободного пробега по оси z) с итоговым числом атомов в металле 3612672 и итоговым числом молекул в газе 133952 при нормальных условиях. Размер расчётной области составляет примерно $0.0678 \times 0.0678 \times 0.1093 = 0.005$ мкм³. Из таблицы видно, что разработанная программа позволяет рассчитывать миллионные конфигурации с достаточно высокой эффективностью распараллеливания.

Таблица 1. Данные об ускорении и эффективности.

Число процессов	Ускорение	Эффективность, %
1	1.000	100.000
16	14.613	91.331
64	53.259	83.217
256	185.381	72.414

Из этих и других подобных расчётов следует, что при типичных размерах области порядка нескольких кубических микрон, количество частиц в моделируемой системе может достигать от десятков до сотен миллионов. Это позволяет достаточно эффективно распределить загрузку используемых вычислительных мощностей. Однако, максимальной скорости вычислений можно будет достичь лишь в перспективе, при переносе большей части вычислений на современные графические вычислители, такие как NVIDIA Tesla K20 или K40, имеющие достаточную оперативную память и позволяющие уменьшить число MPI-процессов.

Скажем несколько слов и по существу моделирования. Полученные расчётные данные о теплообмене покоящегося газа с поверхностью никеля в целом согласуются с теоретическими оценками. Однако, полное понимание ситуации возможно лишь при проведении большого количества расчётов для различных конфигураций микросистемы. К настоящему моменту накоплена лишь очень малая часть этой информации. Основной причиной пока остается разномасштабность как самих металлической и газовой систем, так и разница во временах установления. Металлическая поверхность приходит в равновесие за время порядка нескольких десятков пикосекунд. Газовая среда уравнивается в 100-1000 раз медленнее. Тем не менее, расчёт такой ситуации вполне реален, особенно при переводе вычислений на графические процессоры.

4. Заключение.

Разработана математическая модель, численный алгоритм и параллельная программа для моделирования процессов взаимодействия газа с металлической поверхностью. На примере системы азот — никель проведены предварительные расчёты модельной задачи с целью определения параметров течения газа в кнудсеновском слое. Расчёты подтвердили эффективность подхода и возможность создания базы данных граничных условий для последующего газодинамического макро моделирования сложных технических микро- и наносистем, в том числе систем напыления наночастиц на поверхности с целью создания новых материалов для электроники и медицины.

Итоговый анализ предложенного подхода показал, что моделирование технических систем субмикронных размеров в рамках методов молекулярной динамики возможно. Однако более эффективно комбинирование этих методик с классическими макро моделями. В рамках рассмотренной задачи возможно либо накопление базы данных по параметрам граничных условий, используемой затем в газодинамических расчётах, либо сочетание в одном расчёте молекулярно-динамических и классических газодинамических вычислений.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Каплан И.Г.** Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. — М: Наука, 1982. — 312 с.
2. **Хокни Р., Иствуд Дж.** Численное моделирование методом частиц. — М: Мир, 1987. — 640 с.
3. **Sutmann G.** Classical molecular dynamics // Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms. Eds. Grotendorst J., et al. — Jülich: NIC. — 2002. — V. 10. — P. 211–254.
4. **Allen M.P.** Introduction to Molecular Dynamics Simulation // Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins. — Jülich: John von Neumann Institute for Computing, NIC Series. — 2004. — V. 23. — P. 1–28.
5. **Lennard-Jones J.E.** Cohesion. // Proceedings of the Physical Society. — 1931. — V. 43, № 5. — P. 461–482.
6. **Фокин Л.Р., Калашников А.Н.** Транспортные свойства смеси разреженных газов N₂-H₂ в базе данных ЭПИДИФ // Теплофизика высоких температур. — 2009. — Т. 47, № 5. — С. 675–687.
7. **Daw M.S., Baskes M.I.** Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. // Physical Review B. — 1984. — V. 29, № 12. — P. 6443–6453.
8. **Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G.** Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers. // Physical Review B. — 2004. — V. 69. — P. 144113.
9. **Херрман Д.В.** Методы компьютерного эксперимента в компьютерной физике. — М: Наука, 1990. — 176 с.
10. **Verlet L.** Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. // Physical Review. — 1967. — V. 159. — P. 98–103.
11. **Haile J.M.** Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods. — New-York: John Wiley & Sons, Inc., 1992. — 490 с.
12. **Подрыга В.О., Поляков С.В.** Молекулярно-динамическое моделирование процесса установления термодинамического равновесия нагретого никеля. // Препринты ИПМ им.М.В.Келдыша. — 2014. — № 41. — 20 с. URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2014-41>
13. **Поляков С.В., Карамзин Ю.Н., Косолапов О.А., Кудряшова Т.А., Суков С.А.** Гибридная суперкомпьютерная платформа и разработка приложений для решения задач механики сплошной среды сеточными методами // Известия ЮФУ. Технические науки. — 2012. — № 6(131). — С. 105–115.

REFERENCES

1. **Kaplan I.G.** Introduction to the theory of intermolecular interactions [Vvedenie v teoriyu mezhmolekulayarnykh vzaimodeystviy]. — M: Nauka, 1982. — 312 p. (in Russian)
2. **Hockney R.W., Eastwood J.W.** Computer simulation using particles. — Adam Hilger, IOP Publishing Ltd, 1989. — 523 p.
3. **Sutmann G.** Classical molecular dynamics // Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms. Eds. Grotendorst J., et al. — Jülich: NIC. — 2002. — V. 10. — P. 211–254.
4. **Allen M.P.** Introduction to Molecular Dynamics Simulation // Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins. — Jülich: John von Neumann Institute for Computing, NIC Series. — 2004. — V. 23. — P. 1–28.
5. **Lennard-Jones J.E.** Cohesion. // Proceedings of the Physical Society. — 1931. — V. 43, № 5. — P. 461–482.
6. **Fokin L.R., Kalashnikov A.N.** Transport properties of N₂-H₂ rarefied gas mixture in the EPIDIF data base [Transportnye svoistva smesi razrezhennykh gazov N₂-H₂ v baze dannykh EPIDIF] // Teplofizika vysokikh temperatur. — 2009. — V. 47, No. 5. — P. 675–687. (in Russian)

7. **Daw M.S., Baskes M.I.** Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. // *Physical Review B*. — 1984. — V. 29, № 12. — P. 6443–6453.
8. **Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G.** Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers. // *Physical Review B*. — 2004. — V. 69. — P. 144113.
9. **Kheerman D.V.** Methods of computer experiment in computational physics [Metody kompyuternogo eksperimenta v kompyuternoy fizike]. — M: Nauka, 1990. — 176 p. (in Russian)
10. **Verlet L.** Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. // *Physical Review*. — 1967. — V. 159. — P. 98–103.
11. **Haile J.M.** Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods. — New-York: John Wiley & Sons, Inc., 1992. — 490 c.
12. **Podryga V.O., Polyakov S.V.** Molecular dynamic simulation of thermodynamic equilibrium problem for heated nickel [Molekulyarno-dinamicheskoye modelirovanie processa ustanovleniya termodinamicheskogo ravnovesiya nagretogo nikelya] // Preprints of Keldysh Institute of Applied Mathematics. — 2014. — No. 41. — 20 p. (in Russian) URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2014-41>
13. **Polyakov S.V., Karamzin Yu.N., Kosolapov O.A., Kudryashova T.A., Sukov S.A.** Hybrid supercomputer platform and development of applications for decision of continuum mechanics problems with the help of grid methods [Gibridnaya superkompyuternaya platforma i razrabotka prilozheniy dlya resheniya zadach mekhaniki sploshnoy sredy setochnymi metodami] // *Izvestiya YUFU. Tekhnicheskie nauki*. — 2012. — No. 6(131). — P. 105–115. (in Russian)